

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/30361 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 6/06**, C25D 1/14, A61C 5/08, C04B 35/119, 35/622

(81) Bestimmungsstaaten (national): AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11219

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. September 2001 (28.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 49 974.0 6. Oktober 2000 (06.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WIELAND DENTAL + TECHNIK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Schwenninger Strasse 13, 75179 Pforzheim (DE).

(72) Erfinder; und

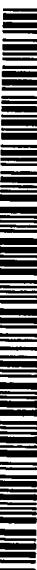
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LAUBERSHEIMER, Jürgen [DE/DE]; Remchingerstrasse 65, 76307 Karlsbad (DE).

(74) Anwalt: RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER & PARTNER; Kronenstrasse 30, 70174 Stuttgart (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 02/30361 A1**

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CERAMIC MOULDED PARTS AND DENTAL MOULDED PART

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KERAMISCHEN FORMTEILEN UND DENTALES FORMTEIL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ceramic moulded parts for dental use, by using a mixture containing at least one ceramic powder and by solidifying the mixture containing at least one metallic powder by sintering. The sintering is carried out in oxidative conditions. The oxidation of the metallic powder can compensate shrinkage during sintering.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Herstellung von keramischen Formteilen für die dentale Anwendung unter Verwendung einer mindestens ein keramisches Pulver enthaltenen Mischung und Verfestigen der Mischung durch Sintern ist in der Mischung mindestens ein metallisches Pulver enthalten. Das Sintern wird dabei unter oxidativen Bedingungen durchgeführt. Durch die Oxidation des metallischen Pulvers kann der beim Sintern auftretende Sinterschrumpf kompensiert werden.

- 1 -

5

Beschreibung:

Verfahren zur Herstellung von keramischen Formteilen und den-  
tales Formteil

10

**Anwendungsgebiet und Stand der Technik**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Formteilen für die dentale Anwendung unter Verwendung einer 15 mindestens ein keramisches Pulver enthaltenen Mischung und Verfestigung der Mischung durch Sintern.

Schon immer war Keramik oder "Porzellan" ein attraktiver Werkstoff, um Zähne mit sehr zahnähnlichem Aussehen in Form und Farbe 20 nachzubilden. Seit wissenschaftlich belegt ist, daß Keramik ein chemisch beständiger, korrosionsfester und biokompatibler Werkstoff ist, der zudem noch in schier unendlicher Menge in mineralischer Form verfügbar und mit zahntechnischen Mitteln individueller, paßgenauer Zahnersatz einfach und reproduzierbar herzustellen ist, ist der Durchbruch des Werkstoffes 25 "Dentalkeramik" eingetreten.

Um die einzige Schwäche dieses Werkstoffes, die Bruchempfindlichkeit, zu umgehen, wird zahntechnisch gefertigter Zahnersatz in der Regel schon seit Jahrzehnten als klassischer Werkstoff-Verbund hergestellt, z. 30 B. als sogenannte Metallkeramik. Eine metallkeramische Krone oder Brücke besteht aus einem metallischem Gerüst bzw. Unterbau und einer der Zahnform nachempfundenen sogenannten Verblendung aus

- 2 -

Dentalkeramik. Der Unterbau wird beim Einsetzen des Zahnersatzes direkt auf dem nach der zahnärztlichen Präparation verbleibenden Restzahn befestigt und wird oft als (Schutz-)Käppchen bezeichnet. Je nachdem, aus welchem Metall bzw. aus welcher Legierung die Käppchen

5 bestehen und je nach Herstellverfahren (Gießen, Galvanoforming-Verfahren) können Probleme in Form von Korrosion und daraus resultierenden Verfärbungen, Körperunverträglichkeiten und anderes mehr entstehen, weshalb in den letzten Jahren zunehmend Systeme entwickelt werden, um vergleichbare Unterkonstruktionen aus

10 keramischen Materialien herstellen und zahntechnisch weiterverarbeiten zu können.

Es gibt bereits mehrere funktionierende Systeme auf dem Dentalmarkt, bei denen die Keramik-Käppchen beispielsweise durch manuelles

15 Auftragen eines Schlickers auf einen Modellstumpf, anschließendem Sinterbrand sowie nachfolgender Infiltration mit Spezialglas, durch einen Pressvorgang unter Temperatureinwirkung bzw. mehrere Systeme, bei denen die Käppchen aus vorgesintertem Keramikblöcken digital gefräst werden, hergestellt werden. Allen diesen sogenannten Vollkeramik-

20 Systemen ist jedoch gemeinsam, daß die Paßgenauigkeit metallischer Käppchen auf dem Restzahn, ob sie nun gegossen sind oder durch galvanische Prozesse entstehen, in der Regel nicht erreicht werden. Beispielsweise muß beim digitalen Ausfräsen der Käppchen nach einem digital aufgenommenen Datensatz aus festem Material spanabhebend

25 gefräst werden. Das Scannen des Zahnstumpfs und das Fräsen bedingen, je nach der digitalen Auflösung der Systemkomponenten bereits Ungenauigkeiten. Zudem sind die Systeme in der Anschaffung meist sehr teuer.

30 Es ist bekannt, dentale Formteile elektrophoretisch abzuscheiden. Die elektrophoretische Formgebung erzeugt aus dispergierten, frei beweglichen Teilen einen Gegenstand mit definierter geometrischer Form

- 3 -

unter Ausnutzung der Kraftwirkung eines elektrischen Feldes auf diese Teilchen infolge deren elektrischer Ladung. Dabei ist die Masse des elektrophoretisch abgeschiedenen Materials proportional der angelegten Spannung.

5

In der WO 99/50480 ist ein Verfahren zur elektrophoretischen Abscheidung von keramischen Partikeln zur Herstellung von Keramikkörpern für dentale Anwendungen beschrieben. Dabei wird zunächst eine Suspension von keramischen Partikeln in einem polaren Lösungsmittel, insbesondere in einem Alkohol, hergestellt. Die Suspension besteht zu mindestens 5 Gew. % aus keramischen Partikeln. Danach wird ein Strom durch die Suspension geleitet, der die Abscheidung der keramischen Partikeln an einer als dentaler Formkörper ausgebildeten Elektrode bewirkt. Alternativ kann auch eine Suspension aus Keramik- und Glaspartikeln abgeschieden werden.

Ferner ist es bekannt, Aluminiumoxidkörper mit geringem Schrumpf beim Sintern herzustellen, indem als Ausgangsmaterial eine Mischung von Aluminiumpartikeln und Aluminiumoxidpulverpartikeln eingesetzt wird. Durch die Oxidation der Aluminiumpartikel zu Aluminiumoxid wird der Sinterschrumpf kompensiert (tailoring of reaction-bonded  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (RBAO) ceramics, Ceram. Eng. Sci. Proc. vol. 11 pp. 806-820 (1990)). In der Zahntechnik müssen außer geringem Schrumpf aber zahlreiche andere Kriterien, wie Bruchfestigkeit, Porenfreiheit, Härte und Farbe aufeinander abgestimmt werden.

### Aufgabe und Lösung

30

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Formteilen für dentale Anwendungen bzw. ein dentales

- 4 -

Formteil zu schaffen, das gegenüber dem Stand in der Dentaltechnik verbesserte Eigenschaften aufweist. Zudem soll der beim Sintern des dentalen Formteils auftretende Schrumpf verringert werden.

5 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formteiles mit den Merkmalen des Anspruches 1, sowie durch ein dentales Formteil mit den Merkmalen des Anspruches 15 gelöst. Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen dargestellt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des keramischen Formteiles zeichnet sich dadurch aus, daß in der Mischung auch mindestens ein metallisches Pulver enthalten ist und das Sintern unter oxidativen Bedingungen durchgeführt wird. Die Kombination von 15 elektrophoretischer Abscheidung in Verbindung mit der speziellen Mischung ergibt unerwartet gute Ergebnisse.

Beim Sintern von Keramiken kommt es zu einem Volumenschrumpf, der in der Regel im Bereich von 15 % bis 25 % des ursprünglichen Volumens 20 liegt. Der Sinterschrumpf kann zu Rissen im Gefüge oder gar dem Brechen des Formteiles führen. Um diesem Sinterschrumpf entgegenzuwirken, ist in der Mischung, die zur Herstellung des keramischen Formteiles verwendet wird, mindestens ein metallisches Pulver beigemischt. Das Metall oxidiert dann in einem Oxidationsschritt 25 durch Reaktion mit Sauerstoff und expandiert dabei. Der Oxidationsschritt kann in einem Brennschritt zusammen mit dem Sintern durchgeführt werden. Zunächst erfolgt die Oxidation, danach das Sintern. Der resultierende Sinterkörper zeigt ein homogenes oxidisches Gefüge. Bei entsprechenden Mengenverhältnissen von eingesetztem Metall zu 30 Oxidpulver kann diese durch die Oxidation des Metalls bedingte Expansion durch den Sinterschrumpf des keramischen Formkörpers gerade kompensieren.

- 5 -

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von allen denkbaren keramischen Form- oder Gerüstteilen in der Dentaltechnik, wie Kronen, Brücken oder dergleichen. Eine keramische Krone  
5 beispielsweise besteht aus einem Unterbau und einer der Zahnform nachempfundenen sogenannten Verblendung aus Dentalkeramik. Der Unterbau wird beim Einsetzen des Zahnersatzes direkt auf dem nach der zahnärztlichen Präparation verbleibenden Restzahn befestigt und wird oft als Käppchen bezeichnet. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es  
10 möglich, solche Käppchen herzustellen, die eine hohe Paßgenauigkeit beim Aufsetzen auf den verbleibenden Restzahn aufweisen.

Besonders bevorzugt liegen das mindestens eine keramische Pulver und das mindestens eine metallische Pulver als dispergierte Partikel in ein  
15 flüssiges Dispersionsmittel enthaltenen Dispersion vor und werden durch Elektrophorese auf einem dentalen Grundkörper abgeschieden.

Bei der elektrophoretischen Abscheidung ist es notwendig, zunächst einen keramischen Schlicker herzustellen. Unter keramischen Schlicker  
20 versteht man Suspensionen dispergierter keramischer und/oder metallischer Pulver in geeigneten flüssigen Dispersionsmitteln. Als Dispersionsmittel werden vorzugsweise polare Dispersionsmittel eingesetzt. Bevorzugtes Dispersionsmittel hierbei ist Wasser. Aber auch Alkohole, bevorzugt niedere Alkohole, sind als Dispersionsmittel geeignet.  
25

Der keramische Schlicker kann an einer der Form eines dentalen Grundkörpers entsprechenden Elektrode elektrophoretisch abgeschieden werden. Als dentaler Grundkörper kann ein Duplikat eines präparierten Zahnstumpfes eingesetzt werden. In den meisten Fällen wird bei der  
30 Elektrophorese eine anodische Abscheidung der dispergierten Feststoffpartikel beobachtet. Die Keramikpartikel werden also negativ aufgeladen und wandern zum Pluspol, also zur vom dentalen Grundkörper

- 6 -

gebildeten Anode. Es ist jedoch auch eine kathodische Abscheidung der Feststoffpartikel möglich.

Der Anteil des metallischen Pulvers an der Gesamtmenge der  
5 dispergierten Partikel kann in großen Bereichen schwanken. Er beträgt  
beispielsweise ca. 10 Gew. % bis 80 Gew. %, vorzugsweise 30 Gew. %  
bis 60 Gew. %. Der dispergierte Anteil im keramischen Schlicker besteht  
zum Teil, vorzugsweise etwa zu einem Drittel, aus metallischem Pulver.  
Der Rest wird von keramischen Pulverpartikeln gebildet, die im folgenden  
10 Primärpartikel genannt werden. Die Primärpartikel besitzen einen  
mittleren Durchmesser, der im Bereich von 0,4 µm. bis 0,8 µm,  
vorzugsweise 0,6 µm bis 0,7 µm liegt. Der mittlere Durchmesser der  
metallischen Pulverpartikel kann deutlich größer sein. Vorzugsweise liegt  
er im Bereich von 1 µm bis 50 µm, vorzugsweise 2 µm bis 10 µm.

15

Um eine Oxidation des metallischen Pulvers bei dem oxidativen  
Sintervorgang zu gewährleisten, handelt es sich beim metallischen Pulver  
vorzugsweise um ein Pulver aus Nicht-Edelmetall. Dabei kann es sich bei  
dem Metallpulver um ein Metall handeln, dessen Metallionen im  
20 keramischen Pulver enthalten sind. Nach dem Sintervorgang, bei dem  
das Metallpulver zu Metalloxid oxidiert wird, sind die nunmehr gebildeten  
Metalloxidpartikel praktisch nicht mehr von den keramischen Primär-  
partikeln unterscheidbar. Der dentale Formkörper besteht also aus einem  
homogenen oxidischen Gefüge. Als Metallpulver kann beispielsweise  
25 Aluminium- und/oder Zirkoniumpulver eingesetzt werden.

Aus dem keramischen Pulver und dem metallischen Pulver kann eine im  
wesentlichen homogene Mischung hergestellt werden. Die Mischung  
kann z. B. durch Mischmalen der beiden Pulver im festen Zustand  
30 hergestellt werden. Dabei kann der mittlere Durchmesser der  
metallischen Pulverpartikel verkleinert werden.

- Bei der Herstellung des keramischen Schlickers aus keramischen Primärpartikeln und metallischem Pulver können verschiedene Hilfsstoffe zugegeben werden. Zudem kann der keramische Schlicker oder einzelne Bestandteile des Schlickers einer Vorbehandlung unterzogen werden.
- 5 Der bevorzugte pH-Wert für die elektrophoretische Abscheidung liegt im Bereich von pH 5 bis 9. Gegebenenfalls kann der pH-Wert durch Zugabe einer Säure oder Base, beispielsweise Citronensäure oder Natriumpyrophosphat, eingestellt werden. Um das Dispergieren der keramischen und metallischen Pulverpartikel im Dispersionsmittel zu
- 10 verbessern, kann ein Dispergierhilfsmittel zugegeben werden. Als Dispergierhilfsmittel kann beispielsweise Natriumpyrophosphat dienen. Als keramische Primärpartikel oder keramisches Pulver kann eine Mischung aus Partikeln verschiedener Oxidkeramiken eingesetzt werden, die im festen Zustand vorgemischt werden. Beispielsweise können die
- 15 Primärpartikel aus einer Feststoffmischung aus Aluminiumoxidpartikeln und Zirkoniumoxidpartikeln im Verhältnis 3:1 hergestellt werden. Danach können die metallischen Pulverpartikel zugegeben und gemeinsam mit den keramischen Primärpartikeln mischgemahlen werden. Die Mischung aus keramischen und metallischen Pulverpartikeln kann unter Rühren in
- 20 das Dispersionsmittel gegeben werden, und um das Dispergieren weiter zu verbessern, mit Ultraschall behandelt werden. Dem dabei entstandenen keramischen Schlicker kann ein organisches Additiv, beispielsweise ein mehrwertiger Alkohol, insbesondere Polyvinylalkohol, zugegeben werden, um beim Abscheiden eine bessere Agglomeration
- 25 der Partikel zu erreichen. Um das Trocknen des abgeschiedenen keramischen Formteiles zu erleichtern, kann dem keramischen Schlicker ein Trocknungshilfsmittel zugegeben werden. Das Trocknungshilfsmittel kann ein Amid sein, beispielsweise Formamid.
- 30 Nach der Herstellung des Schlickers erfolgt dessen elektrophoretische Abscheidung an einer der Form eines dentalen Grundkörpers entsprechenden Elektrode. Bei der Elektrophorese wandern die

- dispergierten keramischen und metallischen Pulverpartikel unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes in eine bestimmte Richtung, die von ihrer Ladung bzw. Oberflächenladung abhängt. Der keramische Schlicker wird also an der Elektrode, vorzugsweise anodisch, abgeschieden.
- 5 Grundsätzlich gibt es zwei Arten, die elektrophoretische Abscheidung durchzuführen. Sie kann bei konstanter Stromstärke und daraus resultierend zunehmender Spannung durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich, bei konstanter Spannung und daraus resultierend abnehmender Stromstärke zu arbeiten. Bei konstanter Stromstärke wird
- 10 diese aus einem Bereich von 1 mA bis 100 mA, vorzugsweise 10 mA bis 50 mA gewählt. Die Anfangsspannung liegt dabei im Bereich von 0,5 V bis 30 V, vorzugsweise 1 V bis 5 V. Bei konstanter Spannung wird diese aus einem Bereich von 1 V bis 100 V, vorzugsweise 2 V bis 10 V gewählt. Dabei beträgt die Anfangstromstärke ca. 1 mA bis 100 mA,
- 15 vorzugsweise 10 mA bis 50 mA.

Nach der elektrophoretischen Abscheidung kann das abgeschiedene Formteil nachbehandelt werden. Das abgeschiedene Formteil, das vor dem Brennen auch Keramikgrünling genannt wird, wird vorzugsweise 20 zunächst getrocknet, beispielsweise mittels einer Mikrowelle. Die Keramikgrünlinge haben eine Gründichte von etwa 30 % bis 70 %, typischerweise etwa 50 % der theoretischen Dichte des keramischen Formteils.

- 25 Das Brennen des dentalen Formteils kann in einem kombinierten Oxidations- und Sinterprozeß durchgeführt werden. Zunächst erfolgt bei niedriger Temperatur der Oxidationsschritt, bei dem das metallische Pulver zu Metalloxid oxidiert wird. Danach erfolgt bei höherer Temperatur das Sintern. Dabei kann die Dichte des dentalen Formteils auf über 90 %
- 30 der theoretischen Dichte der Keramik erhöht werden. Je nach Zusammensetzung und Gehalt der dispergierten Pulver in den zur Abformung verwendeten Schlicker können die Grünlinge bei

- 9 -

Temperaturen zwischen 700° und 1600°, insbesondere 900° und 1400° gebrannt werden. Die Dauer des Sintervorganges kann mehrere Stunden, beispielsweise 2 bis 8, typischerweise ca. 5 Stunden lang dauern. Die Aufheizung auf die Sintertemperatur erfolgt vorzugsweise 5 langsam, beispielsweise in einem Schritt von 1° bis 20° pro Minute, insbesondere 5° bis 10° pro Minute.

Nach dem Sintern kann das gebrannte dentale Formteil mit Glaspartikeln infiltriert werden, um die beim Sintern entstandenen Poren im Gefüge zu 10 verschließen.

Weiter umfaßt die Erfindung ein dentales Formteil, das mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens herstellbar ist und eine im Vergleich zu herkömmlichen dentalen Formkörpern verminderter Schrumpf gegenüber 15 dem Grünling aufweist. Das derartig hergestellte dentale Formteil zeichnet sich dadurch aus, daß es durch oxidatives Sintern einer Mischung aus keramischen Pulverpartikeln und metallischen Pulverpartikeln erhältlich ist.

20 Damit kann der gemeinhin beim Sintern auftretende Sinterschrumpf durch die Oxidation des Metalls und der daraus bedingten Expansion kompensiert werden, wobei gleichzeitig gute mechanische und Weiterverarbeitungseigenschaften erreicht werden.

25 Der Anteil der oxidierten metallischen Partikel im Gefüge des dentalen Formteiles liegt wie im keramischen Schlicker bei ca. 10 Gew. % bis 80 Gew. %, vorzugsweise 30 Gew. % bis 60 Gew. %. Der mittlere Durchmesser der oxidierten metallischen Partikel im Gefüge liegt vorzugsweise im Bereich von 1 µm bis 10 µm, vorzugsweise 2 µm bis 5 30 µm.

- 10 -

Wie bereits erwähnt, kann das dentale Formteil, dessen Gefüge keramische Primärpartikel und oxidierte metallische Partikel enthält, als kappenartiger Hohlformkörper ausgebildet sein. Er kann beispielsweise als Unterbau bzw. Käppchen einer keramischen Krone ausgebildet sein.

- 5 Die Wandstärke des dentalen Formteiles kann 0,1 mm bis 1 mm, vorzugsweise 0,3 mm bis 0,7 mm betragen.

Die beschriebenen Merkmale und weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines Beispiels in  
10 Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können die einzelnen Merkmale jeweils für sich oder in Kombination miteinander verwirklicht sein.

### **Beispiel**

15

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von keramischen Formteilen sowie das dentale Formteil soll beispielhaft anhand der Herstellung einer keramischen Krone erläutert werden.

#### **20 Herstellung des dentalen Grundkörpers (Elektrode)**

Zunächst wird der dentale Grundkörper hergestellt, der bei der elektrophoretischen Abscheidung als Elektrode dient. Der dentale Grundkörper ist im beschriebenen Beispiel ein Duplikatstumpf eines  
25 Zahnes, der elektrisch z. B. mit Leitsilberlack kontaktiert ist und als Elektrode in einem Stromkreis geschaltet ist. Zur Herstellung des Duplikatstumpfes wird zunächst ein Negativabdruck des Zahnes, beispielsweise mit einer Silikonmasse, angefertigt. Mit Hilfe dieses Negativabdruckes kann der Duplikatstumpf angefertigt werden, beispielsweise  
30 gegossen werden. Als Stumpfmaterial werden dabei bei den Brenntemperaturen stabile Materialien, bevorzugt in der Zahntechnik gebräuchliche sogenannte feuerfeste Einbettmassen gewählt, wie sie

- 11 -

beispielsweise in der dentalen Gußtechnik verwendet werden, so z. B. gipsgebundene Einbettmassen oder Löteinbettmassen.

**Schlickerherstellung mit keramischen Primärpartikeln und  
5 metallischen Partikeln:**

100 g einer Mischung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - und ZrO<sub>2</sub> - Pulver (Gew.-Verhältnis 3:1) und 50 g Aluminium-Pulvers werden 2 h mischgemahlen und getrocknet. Dann werden zunächst zu 250 ml Wasser je 0,5 g Natriumpyrophosphat 10 und Citronensäure vorgegeben und gerührt, anschließend die o. a. Pulvermischung portionsweise zugegeben und intensiv gerührt. Danach wird die Dispersion einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Anschließend werden der Dispersion 20 ml der 5%igen PVA-Lösung, MG 72.000 langsam eingerührt, nach einer Zeit noch 6 ml Formamid als 15 DCCA (= Trocknungshilfsmittel) zugegeben und dann über Nacht intensiv gerührt.

Verwendete Chemikalien: Aluminiumoxidpulver CT 3000 SG, Fa. ALCOA; Zirkonoxidpulver SC 15, MEL CHEMICALS; Aluminium-Pulver APS, 3-4.5 micron, Fa. ALFA; Citronensäure-Monohydrat 99,5 %, Fa. MERCK; 20 Natrium-pyrophosphat-Dekahydrat, Fa. RIEDEL DE HAEN; Polyvinylalkohol, Molekulargewicht 72.000, Fa. FLUKA.

**Elektrophoretische Abscheidung**

25 In ein 100 ml-Laborbecherglas werden etwa 70 ml der oben beschriebenen Schlicker eingefüllt und etwa 5 min. einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Dann wird, unter langsamen Rühren (ca. 100 U/min.) mit Hilfe einer Gleichstromquelle, mit einem Platinblech als Kathode und einem mit Leitsilberlack kontaktierten Modell-Zahnstumpf 30 aus feuerfester Stumpfmasse (L 36, Fa. HINRICHSS) als Anode bei typischen Spannungen von 1 - 5 V und Strömen von 20 - 100 mA während einer Prozeßdauer von typischerweise etwa 10 - 15 Minuten die

- 12 -

keramischen Bestandteile des Schlickers in Form einer glatten, optisch dichten, etwa 0,4 mm bis 0,5 mm dicken Schicht abgeschieden.

### Sintervorgang

5

Wurden die Käppchen aus einem Schlicker abgeschieden, in dem eine Mischung aus Metall- und oxidkeramischem Pulver suspendiert sind, wird mit einem zusätzlichen Oxidationsschritt gearbeitet. Der Sinterschritt ist hier ein Reaktionssinter-Prozeß:

10

- Aufheizrate bis 900°C: 7,5°C/min
- Haltezeit 2 Stunden bei 950°C
- Aufheizrate bis 1150°C: 7,5°C/min
- Haltezeit 4 h bei 1150°C, dann im Ofen abkühlen

15

-----

Patentansprüche:5       Verfahren zur Herstellung von keramischen Formteilen und  
dentales Formteil

1.    Verfahren zur Herstellung von keramischen Formteilen für die dentale Anwendung unter Verwendung einer mindestens ein keramisches Pulver enthaltenen Mischung und Verfestigen der Mischung durch Sintern, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mischung auch mindestens ein metallisches Pulver enthalten ist und das Sintern unter oxidativen Bedingungen durchgeführt wird.
- 15    2.    Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine keramische Pulver und das mindestens eine metallische Pulver als dispergierte Partikel in einer ein flüssiges Dispersionsmittel enthaltenen Dispersion vorliegen und aus dieser durch Elektrophorese auf einem dentalen Grundkörper abgeschieden werden.
- 20    3.    Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an metallischem Pulver an der Ge-samtmenge der dispergierten Partikel zwischen 10 Gew. % und 80 Gew. %, vorzugsweise zwischen 30 Gew. % und 60 Gew. % beträgt.
- 25    4.    Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Durchmesser des Metallpulvers im Bereich von 1 µm bis 50 µm, vorzugsweise 2 µm bis 10 µm liegt.
- 30    5.    Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem metallischen Pulver um ein Pulver aus Nicht-Edelmetall handelt.

- 14 -

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metallpulver um ein Metall handelt, dessen Metallionen im keramischen Pulver enthalten sind.
- 5
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metallpulver um Aluminium- und/oder Zirkoniumpulver handelt.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine im wesentlichen homogene Mischung aus keramischem Pulver und metallischem Pulver hergestellt wird, vorzugsweise durch Mischmahlen der beiden Pulver.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem flüssigen Dispersionsmittel um mindestens ein polares Dispersionsmittel, insbesondere um Wasser handelt.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens ein organisches Additiv, vorzugsweise mindestens einen mehrwertigen Alkohol, insbesondere Polyvinylalkohol enthält.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens ein Trocknungshilfsmittel, vorzugsweise mindestens ein Amid, insbesondere Formamid enthält.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromstärke bzw. Spannung aus einem Bereich von 1

- 15 -

mA bis 100 mA bzw. 1 V bis 100 V, vorzugsweise 10 mA bis 50 mA bzw. 2 V bis 10 V gewählt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die  
5 Anfangsspannung bzw. Anfangstromstärke von 0,5 V bis 30 V bzw. 1  
mA bis 100 mA, vorzugsweise 1 V bis 5 V bzw. 10 mA bis 50 mA beträgt.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Sintertemperatur im Bereich von 700 °C bis  
10 1600 °C, insbesondere 900°C bis 1400 °C gehalten wird.

15. Dentales Formteil, herstellbar nach einem Verfahren nach einem  
der vorhergehenden Ansprüche, mit einer im Vergleich zu herkömmlichen  
dentalen Formkörpern verminderten Schrumpf gegenüber dem Grünling,  
15 erhältlich durch oxidatives Sintern einer Mischung aus keramischen  
Pulverpartikeln und metallischen Pulverpartikeln.

16. Dentales Formteil nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Anteil der oxidierten metallischen Partikel im Gefüge 10 Gew. % bis  
20 80 Gew. %, vorzugsweise 30 Gew. % bis 60 Gew. % beträgt.

17. Dentales Formteil nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, dadurch  
gekennzeichnet, daß die oxidierten metallischen Partikel im Gefüge einen  
mittleren Durchmesser aufweisen, der im Bereich von 1 µm bis 10 µm,  
25 vorzugsweise 2µm bis 5 µm liegt.

18. Dentales Formteil nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch  
gekennzeichnet, daß es als, vorzugsweise kappenartiger, Hohlformkörper  
ausgebildet ist, der insbesondere eine Wandstärke von 0,1 mm bis 1 mm,  
30 vorzugsweise 0,3 mm bis 0,7 mm, aufweist.

- 16 -

19. Mischung zur Herstellung eines dentalen Formteils, insbesondere nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie keramische Pulverpartikel und metallische Pulverpartikel enthält.
  - 5 20. Verwendung von Mischungen keramischer Pulver und metallischer Pulver zur Herstellung vollkeramischer dentaler Formkörper durch elektrophoretische Abscheidung.
  - 10 21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in Form eines keramischen Schlickers vorliegt.
-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	IPC 7 A61K6/06 C25D1/14	A61C5/08	C04B35/119	C04B35/622
-------------------------------------	-------------------------	----------	------------	------------

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C25D A61C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 50480 A (CEREL (CERAMIC TECHNOLOGIES) LTD) 7 October 1999 (1999-10-07) cited in the application page 3, line 1 -page 4, line 22 claims; examples	1,2,5-7, 15,20,21
Y	N. CLAUSSSEN E.A.: "Tailoring of Reaction-Bonded Al2O3 (RBAO) Ceramics" CERAMIC ENGINEERING AND SCIENCE PROCEEDINGS, vol. 11, no. 7-8, 1990, pages 806-820, XP002187987 cited in the application page 806, left-hand column, paragraph 1 -page 811, paragraph 1	1,2,5-7, 15,20,21

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

22 January 2002

Date of mailing of the International search report

06/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax. (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11219

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 415 748 A (EMILIANI MARIO L ET AL) 16 May 1995 (1995-05-16) column 7, line 14 - line 21 —	1-21
A	US 4 204 931 A (NIESEN JURGEN) 27 May 1980 (1980-05-27) —	
A	WO 98 48084 A (CEREL (CERAMIC TECHNOLOGIES) LTD) 29 October 1998 (1998-10-29) —	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 01/11219

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9950480	A	07-10-1999	US AU EP WO	6059949 A 3006699 A 1073781 A1 9950480 A1	09-05-2000 18-10-1999 07-02-2001 07-10-1999
US 5415748	A	16-05-1995	JP WO	9509454 T 9523246 A1	22-09-1997 31-08-1995
US 4204931	A	27-05-1980	DE CH FR GB IT JP	2710122 A1 632534 A5 2383243 A1 1557047 A 1093189 B 53113192 A	14-09-1978 15-10-1982 06-10-1978 05-12-1979 19-07-1985 03-10-1978
WO 9848084	A	29-10-1998	US AU EP US WO	5919347 A 6896598 A 1017886 A1 6059949 A 9848084 A1	06-07-1999 13-11-1998 12-07-2000 09-05-2000 29-10-1998

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 01/11219

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 A61K6/06 C25D1/14 A61C5/08 C04B35/119 C04B35/622

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 A61K C25D A61C C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99 50480 A (CEREL (CERAMIC TECHNOLOGIES) LTD) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 22 Ansprüche; Beispiele —	1,2,5-7, 15,20,21
Y	N. CLAUSSEN E.A.: "Tailoring of Reaction-Bonded Al2O3 (RBAO) Ceramics" CERAMIC ENGINEERING AND SCIENCE PROCEEDINGS, Bd. 11, Nr. 7-8, 1990, Seiten 806-820, XP002187987 in der Anmeldung erwähnt Seite 806, linke Spalte, Absatz 1 -Seite 811, Absatz 1 — —/—	1,2,5-7, 15,20,21

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann hahligend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

22. Januar 2002

06/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cousins-Van Steen, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter	lates Aktenzeichen
PCT/EP 01/11219	

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 415 748 A (EMILIANI MARIO L ET AL) 16. Mai 1995 (1995-05-16) Spalte 7, Zeile 14 - Zeile 21 —	1-21
A	US 4 204 931 A (NIESEN JURGEN) 27. Mai 1980 (1980-05-27) —	
A	WO 98 48084 A (CEREL (CERAMIC TECHNOLOGIES) LTD) 29. Oktober 1998 (1998-10-29) —	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11219

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9950480	A	07-10-1999	US AU EP WO	6059949 A 3006699 A 1073781 A1 9950480 A1	09-05-2000 18-10-1999 07-02-2001 07-10-1999
US 5415748	A	16-05-1995	JP WO	9509454 T 9523246 A1	22-09-1997 31-08-1995
US 4204931	A	27-05-1980	DE CH FR GB IT JP	2710122 A1 632534 A5 2383243 A1 1557047 A 1093189 B 53113192 A	14-09-1978 15-10-1982 06-10-1978 05-12-1979 19-07-1985 03-10-1978
WO 9848084	A	29-10-1998	US AU EP US WO	5919347 A 6896598 A 1017886 A1 6059949 A 9848084 A1	06-07-1999 13-11-1998 12-07-2000 09-05-2000 29-10-1998